

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/000813 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 201/02,
C08G 18/62

Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE). COOK,
Vincent [DE/DE]; Tulpenweg 21, 48165 Münster (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06703

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juni 2002 (18.06.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 29 969.9 21. Juni 2001 (21.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44 a, 48163 Münster (DE). HASSE, Sandra [DE/DE]; Herrenstein 79 b, 48317 Drensteinfurt (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE];

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MIXTURES WHICH CONTAIN CARBAMATE GROUPS AND/OR ALLOPHANATE GROUPS AND CAN BE CURED THERMALLY AND BY USING ACTINIC RADIATION

(54) Bezeichnung: CARBAMAT- UND/ODER ALLOPHANATGRUPPEN ENTHALTENDE, THERMISCH UND MIT AKTINISCHER STRAHLUNG HÄRTBARE GEMISCHE

(57) Abstract: The invention relates to (dual cure) mixtures which contain carbamate groups and/or allophanate groups and can be cured thermally and by using actinic radiation. Said mixtures contain: (A) at least one constituent selected from the group consisting of; (A1) low-molecular compounds, oligomers and polymers, which contain allophanate groups, carbamate groups and carbamate and allophanate groups, and; (A2) low-molecular compounds, oligomers and polymers, which contain allophanate groups, carbamate groups and carbamate and allophanate groups and, in addition, allophanate-reactive and/or carbamate-reactive function groups, said compounds, oligomers and polymers being essentially or completely free of reactive functional groups containing at least one bond that can be activated with actinic radiation, and; (C) at least one constituent that, in the statistical mean, contains at least one reactive functional group with at least one bond per molecule that can be activated with actinic radiation, with the provision that the dual cure mixtures contain: (B) at least one constituent selected from the group consisting of low-molecular compounds, oligomers and polymers containing allophanate-reactive and/or carbamate-reactive functional groups when only constituents (A1) are used.

(57) Zusammenfassung: Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare (Dual-Cure) Gemische, die(A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus(A1) Allophanatgruppen, Carbamatgruppen und Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren, sowie (A2) Allophanatgruppen, Carbamatgruppen und Carbamat- und Allophanatgruppen und zusätzlich allophanat- und/oder carbamatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren, die im wesentlichen oder völlig frei sind von reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und(C) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält; enthalten; mit der Maßgabe, daß die Dual-Cure-Gemische noch(B) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus allophanat- und/oder carbamatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren, enthalten, wenn ausschließlich die Bestandteile (A1) verwendet werden.

WO 03/000813 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltend, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Gemische

Die Erfindung betrifft neue, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen
5 enthaltende, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Gemische.
Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Herstellung der
neuen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch
und mit aktinischer Strahlung härtbaren Gemische. Des weiteren betrifft
die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, Carbamat-
10 und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch und mit aktinischer
Strahlung härtbaren Gemische als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
Dichtungsmassen oder zu deren Herstellung. Vor allem betrifft die
vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, Carbamat- und/oder
Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch und mit aktinischer Strahlung
15 härtbaren Beschichtungsstoffe als Klarlacke, insbesondere zur Herstellung
von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden
Mehrschichtlackierungen.

Unter aktinischer Strahlung ist hier und im folgenden elektromagnetische
20 Strahlung, wie nahes Infrarot, sichtbares Licht, UV-Strahlung oder
Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und
Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Die kombinierte Härtung durch Hitze und aktinische Strahlung wird von
25 der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet. Demgemäß werden hier und
im folgenden die in Rede stehenden neuen Gemische,
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen als Dual-Cure-
Gemische, -Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen
bezeichnet.

30

Thermisch härtbare Beschichtungsstoffe, die Allophanatgruppen enthaltende Bestandteile umfassen, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1 bekannt. Diese Beschichtungsstoffe sind breit anwendbar und hervorragend für das Naß-in-naß-Verfahren zur
5 Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen geeignet. Die aus den Beschichtungsstoffen hergestellten Lackierungen haben eine hohe Verträglichkeit mit anderen Lackierungen und sind kratzfest und witterungsstabil. Die Dual-Cure-Vernetzung dieser Beschichtungsstoffe wird nicht beschrieben.

10

Thermisch härtbare Beschichtungsstoffe, die Carbamatgruppen enthaltende niedermolekulare Verbindungen, Oligomere und/oder Polymere umfassen, sind aus den Patentanmeldungen EP 0 710 707 A 2, WO 87/00851, EP 0 594 068 A 1, EP 0 594 142 A 1, WO 94/10211 und
15 DE 199 46 048 A 1 oder dem Patent EP 0 636 660 B 1 bekannt. Die aus den bekannten Beschichtungsstoffen hergestellten Beschichtungen zeichnen sich durch eine hohe Etchbeständigkeit und Chemikalienbeständigkeit aus. Die Dual-Cure-Vernetzung dieser Beschichtungsstoffe wird in den Literaturstellen nicht beschrieben.

20

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 199 61 926.3 werden thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Dual-Cure-Gemische beschrieben, die

- 25 - mindestens einen Bestandteil, der pro Molekül im statistischen Mittel mindestens eine primäre oder sekundäre Carbamatgruppe und mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung aufweist, und

- mindestens einen Bestandteil, der pro Molekül im statistischen Mittel mindestens eine carbamatreaktive funktionelle Gruppe sowie gegebenenfalls mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung aufweist,

5

enthalten.

Die bekannten Dual-Cure-Gemische können außer den üblichen und bekannten Vernetzungsmitteln mit aktinischer Strahlung härtbare
10 Reaktivverdünner, wie di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate wie Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, enthalten. Dabei sind diese Zusatzstoffe aus einer langen Liste geeigneter Zusatzstoffe auszuwählen. Die Dual-Cure-Gemische können als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet werden.

15

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 42 152.0 werden mit aktinischer Strahlung aktivierbare Rheologiehilfsmittel mit strukturviskosem Verhalten beschrieben. Sie werden hergestellt, indem man ein Monoamin, wie Benzylamin, mit einem Polyisocyanat, wie
20 Hexamethylendiisocyanat, in der Gegenwart einer Verbindung, die mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung aufweist, wie Dipentaerythritpentaacrylat, umsetzt. Die Rheologiehilfsmittel aus Harnstoffderivat und Dipentaerythritpentaacrylat werden zur Herstellung von Dual-Cure-
25 Beschichtungsstoffen verwendet.

Die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe können Bindemittel enthalten, die Allophanat- und/oder Carbamatgruppen sowie gegebenenfalls funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren
30 Bindung, wie Acrylatgruppen, aufweisen. Außerdem können sie

- Aminoplastharze als Vernetzungsmittel enthalten. Darüber hinaus können sie auch noch übliche und bekannte, rein mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel, wie (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate, und übliche und bekannte mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner, die bis zu tetrafunktionell sind und in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktivverdünner«, Seiten 491 und 492, beschrieben werden, wie beispielsweise Pentaerythritetraacrylat, enthalten. Die Bindemittel, die Vernetzungsmittel, die thermisch vernetzenden komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, die rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemittel und die mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünner sind aus mehreren Listen auszuwählen, weswegen zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten existieren. Aus den Beispielen und der Beschreibung geht hervor, daß vor allem hydroxylgruppenhaltige Bindemittel und isocyanatgruppenhaltige Vernetzungsmittel verwendet werden.
- Die bisher bekannten, Carbamatgruppen und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere die Klarlacke, weisen eine Reihe von technischen Vorteilen auf, die es bei ihrer Weiterentwicklung zu erhalten gilt. Trotz des erreichten hohen technologische Niveaus lassen die aus den bisher bekannten, Carbamatgruppen und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellten Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen in ihrer Kratzfestigkeit und in ihrem Reflow-Verhalten noch zu wünschen übrig. Außerdem können sie nicht zusätzlich mit aktinischer Strahlung gehärtet werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Dual-Cure-Gemische bereitzustellen, die als Dual-Cure-
5 Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen verwendbar sind, wobei diese das hohe technologische Niveau des Standes der Technik erreichen, wenn nicht gar übertreffen sollen. Außerdem sollen die neuen Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und
10 Dichtungsmassen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern, die das hohe technologische Niveau des Standes der Technik erreichen, wenn nicht gar übertreffen, und dabei auch noch eine hohe Kratzfestigkeit und ein sehr gutes Reflow-Verhalten aufweisen. Auf und in komplex geformten dreidimensionalen Substraten sollen sie insbesondere im
15 Durchlaufbetrieb auch bei nicht optimaler, insbesondere nicht vollständiger, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung ein gutes anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil, insbesondere was die Kratzfestigkeit und die Chemikalienfestigkeit betrifft, aufweisen, so daß die Härtung mit aktinischer Strahlung apparativ und meß- und
20 regeltechnisch vereinfacht und die Prozesszeit verkürzt werden können.

Demgemäß wurden die neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Dual-Cure-Gemische gefunden, die
25

- (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

- (A1) Allophanatgruppen, Carbamatgruppen und Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren, sowie
- 5 (A2) Allophanatgruppen, Carbamatgruppen und Carbamat- und Allophanatgruppen und zusätzlich allophanat- und/oder carbamatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren,

10

die im wesentlichen oder völlig frei sind von reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten,

- 15 (C) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält;

mit der Maßgabe, daß die Dual-Cure-Gemische noch

20

- (B) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus allophanat- und/oder carbamatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren,

25

enthalten, wenn ausschließlich die Bestandteile (A1) verwendet werden.

Im folgenden werden die neuen, Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Dual-
30 Cure-Gemische als "erfindungsgemäße Dual-Cure-Gemische" bezeichnet.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände, Verfahren und Verwendungen gehen aus der Beschreibung hervor.

- 5 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischs gelöst werden konnte.
- 10 Insbesondere überraschte, daß die aus den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischen hergestellten Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen, insbesondere Beschichtungen, bei einer hohen Härte eine hohe Kratzfestigkeit und ein sehr gutes Reflow-Verhalten aufwiesen, weil Härte und Kratzfestigkeit häufig gegenläufige Parameter sind.
- 15 Nicht zuletzt war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen auf und in komplex geformten dreidimensionalen Substraten in den Schattenzonen im Durchlaufbetrieb auch bei nicht optimaler, insbesondere nicht
20 vollständiger, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen lieferten, die ein gutes anwendungstechnisches Eigenschaftprofil, insbesondere was die Kratzfestigkeit und die Chemikalienfestigkeit betrifft, aufwiesen, so daß die Härtung mit aktinischer Strahlung apparativ und meß- und regeltechnisch
25 vereinfacht und die Prozesszeit verkürzt werden konnten.

Hier und im folgenden werden unter Polymeren Stoffe verstanden, die im statistischen Mittel mindestens 10 Monomereinheiten im Molekül enthalten. Unter Oligomeren werden Stoffe verstanden, die im
30 statistischen Mittel 3 bis 15 Monomereinheiten im Molekül enthalten.

Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische enthalten mindestens eine niedermolekulare Verbindungen, ein Oligomer und/oder ein Polymer (A), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allophanatgruppen, Carbamatgruppen oder Allophanatgruppen und Carbamatgruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und
10 Polymeren, die im wesentlichen oder völlig frei sind von reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten.

- »Im wesentlichen frei von reaktiven funktionellen Gruppen« bedeutet, daß
15 die Bestandteile (A) einen geringen Gehalt solcher reaktiver funktioneller Gruppen aufweisen können, der beispielsweise auf die Herstellungsmethode der Komponenten (A) zurückgeht, der aber für die Vernetzung keine Rolle spielt.

- 20 Vorzugsweise werden die Oligomeren und/oder Polymeren (A) verwendet, die auch als Bindemittel bezeichnet werden.

- Die allophanatgruppenhaltigen Oligomere und/oder Polymere (A) enthalten im statistischen Mittel mindestens eine Allophanatgruppe und
25 bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Allophanatgruppen im Molekül.

- Die allophanat- und carbamatgruppenhaltigen Oligomere und/oder Polymere (A) enthalten im statistischen Mittel mindestens eine
30 Allophanatgruppe und mindestens eine Carbamatgruppe sowie bevorzugt

mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Allophanatgruppen und mindestens eine Carbamatgruppe, insbesondere mindestens zwei Carbamatgruppen, im Molekül.

5

Die Carbamatgruppen enthaltenden Oligomeren und/oder Polymere (A) enthalten im statistischen Mittel vorzugsweise mindestens eine Carbamatgruppe und bevorzugt mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere mindestens vier Carbamatgruppen im

10 Molekül.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische an den Bestandteilen (A) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des jeweiligen Verwendungszwecks. Vorzugsweise
15 enthalten die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische die Bestandteile (A) in einer Menge von, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischs, 10 bis 90, bevorzugt 12 bis 85, besonders bevorzugt 14 bis 80, ganz besonders bevorzugt 16 bis 75 und insbesondere 18 bis 75 Gew.-%.

20

Hier und im folgenden wird unter Festkörper die Summe der Bestandteile des jeweiligen erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischs verstanden, die nach der thermischen Härtung die Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen aufbauen.

25

Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische enthalten desweiteren mindestens einen Bestandteil (B), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus allophanat- und/oder carbamatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und
30 Polymeren. Vorzugsweise werden die niedermolekularen Verbindungen

(B) verwendet, die auch als Vernetzungsmittel bezeichnet werden. Die Vernetzungsmittel (B) werden dann angewandt, wenn die Bestandteile (A) keine carbamat- und/oder allophanatreaktive funktionelle Gruppen enthalten, also nicht selbstvernetzend sind.

5

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische an den Vernetzungsmitteln (B) kann ebenfalls breit variieren. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5 bis 40, bevorzugt 6 bis 35, besonders bevorzugt 7 bis 30, ganz besonders bevorzugt 8 bis 25 und insbesondere 9 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischs. Hierbei empfiehlt es sich desweiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel (B) und niedermolekularen Verbindungen, den Oligomeren und/oder Polymeren (A1) so zu wählen, daß in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischen das Verhältnis von
10 komplementären reaktiven funktionellen Gruppen im Vernetzungsmittel (B) und reaktiven funktionellen Gruppen in den Bestandteilen (A1) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt. Entsprechendes gilt für die selbstvernetzenden Bindemittel (A2) und für
15 die Gemische aus Bindemitteln (A1) und (A2) und Vernetzungsmitteln (B).
20

Außerdem enthalten die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische mindestens einen Bestandteil (C), der im statistischen Mittel mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer
25 Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält. Darüber hinaus kann der Bestandteil (C) noch mindestens eine allophanat- und/oder carbamatreaktive funktionelle Gruppe enthalten.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische an den Bestandteilen (C) kann ebenfalls breit variieren. Vorzugsweise liegt der
30

Gehalt bei 5 bis 50, bevorzugt 6 bis 45, besonders bevorzugt 7 bis 40, ganz besonders bevorzugt 8 bis 35 und insbesondere 9 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischs.

5

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische noch mindestens ein Rheologiehilfsmittel (D) mit strukturviskosem Verhalten enthalten. Vorzugsweise wird das Rheologiehilfsmittel (D) aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoffderivaten und Kieselsäuren
10 ausgewählt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische an den Rheologiehilfsmitteln (D) kann sehr breit variieren. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische die
15 Rheologiehilfsmittel (D), in einer Menge von, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischs, 0,1 bis 10, bevorzugt 0,2 bis 9, besonders bevorzugt 0,3 bis 8, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 7 und insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%.

20 Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische können außerdem noch mindestens ein Netzmittel (E) enthalten.

Sofern verwendet, sind die Netzmittel (E) in den erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischen vorzugsweise in einer Menge von, jeweils bezogen auf
25 den Festkörper des erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischs, 0,01 bis 5, bevorzugt 0,02 bis 4, besonders bevorzugt 0,03 bis 3, ganz besonders bevorzugt 0,04 bis 2 insbesondere 0,05 bis 1 Gew.-% enthalten.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische noch übliche und bekannte Pigmente (F) und/oder Zusatzstoffe (G) enthalten.

5 Beispiele geeigneter niedermolekularer Verbindungen (A) werden in den Literaturstellen

- EP 0 710 707 A 2, Seite 4, Zeilen 1 bis 27, oder EP 0 915 113 A 1, Seite 2, Zeilen 44 bis 48, und den Seite 6, Zeilen 21 bis 25,
- 10 - EP 0 636 660 B 1, Spalte 1, Zeile 41, bis Spalte 2, Zeile 3, Spalte 2, Zeile 12, bis Spalte 3, Zeile 32, und Spalte 5, Zeile 43, bis Spalte 6, Zeile 36, oder
- 15 - WO 87/00851, Seite 13, Zeile 11, bis Seite 15, Zeile 8 und Example 1 bis Example 33, Seiten 17 bis 27,

im Detail beschrieben. Diese niedermolekularen Verbindungen (A) gestatten die Herstellung besonders festkörperreicher erfindungsgemäßer
20 Stoffgemische.

Geeignete Bindemittel (A) entstammen den Polymerklassen der statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen und/oder verzweigten und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisate von
25 ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«,
30 »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate (A) sind (Meth)Acrylatcopolymerisate und partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

5

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze (A) sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, insbesondere Polyester.

10

Ganz besonders bevorzugt entstammen die Oligomeren und/oder Polymeren (A) den Polymerklassen der (Meth)acrylatcopolymerisate und Polyester.

15 Allophanatgruppen enthaltende Oligomere und Polymere (A), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 2, Zeile 65, bis Seite 6, Zeile 34, und Seite 7, Zeilen 25 bis 53, bekannt.

20 Carbamatgruppen enthaltenden Oligomere und Polymere (A), die den vorstehend genannten Polymerklassen entstammen, und Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus den Patentanmeldungen

- EP 0 594 068 A 1, Seite 2, Zeile 45, bis Seite 4, Zeile 27, Seite 5,
25 Zeile 36 bis 57, und Seite 7, Zeilen 1 bis 22,

- EP 0 594 142 A 1, Seite 3, Zeile 1, bis Seite 4, Zeile 37, Seite 5,
Zeile 49, bis Seite 6, Zeile 12, und Seite 7, Zeilen 5 bis 26,

- WO 94/10211, Seite 4, Zeile 18, bis Seite 8, Zeile 8, Seite 12, Zeile 30, bis Seite 14, Zeile 36, Seite 15, Zeile 35, bis Seite 17, Zeile 32, und Seite 18, Zeile 16, bis Seite 19, Zeile 30, und
- 5 - DE 199 46 048 A 1

bekannt.

Bevorzugt werden die Oligomeren und/oder Polymeren (A) hergestellt,
10 indem man ein Monomergemisch, das mindestens eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure, beispielsweise Methacrylsäure enthält, in der Gegenwart eines Glycidylesters der Versatic ®-Säure (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1998 »Versatic ®-Säuren«, Seiten 605 und 606) copolymerisiert,
15 wonach man das resultierende hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisat mit mindestens einem Alkylcarbammat, wie Methyl-, Propyl- oder Butylcarbammat, umsetzt. Oder aber hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisate werden mit Phosgen in Chlorformiatgruppen enthaltende (Meth)Acrylatcopolymerisate
20 umgewandelt, wonach die Chlorformiatgruppen mit Ammoniak oder primären Aminen zu Carbamatgruppen umgesetzt werden. Es können auch isocyanatgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymerisate oder Polyester mit mindestens einem Hydroxyalkylcarbammat, wie 2-Hydroxyethylcarbammat, umgesetzt werden.

25

Vorzugsweise weisen die Oligomeren und Polymeren (A) ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 600 bis 20.000, bevorzugt 800 bis 15.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 10.000, ganz besonders bevorzugt 1.200 bis 8.000 und insbesondere 1.200 bis 6.000 Dalton auf.

30

Außer den Allophanat- und/oder Carbamatgruppen können die Bestandteile (A), insbesondere die Oligomeren und/oder Polymeren (A), noch mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

5

- (i) allophanat- und carbamatreaktiven funktionellen Gruppen;
- (ii) dispergierenden Gruppen, durch die die Oligomeren und/oder Polymeren (A) wasserlöslich oder -dispergierbar gemacht werden,

10

enthalten.

Beispiele geeigneter allophanat- und/oder carbamatreaktiver funktioneller Gruppen (i) sind N-Methylolgruppen und N-Methylolethergruppen, vorzugsweise die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl und/oder n-Butylether. Die betreffenden Bestandteile (A2), insbesondere die Oligomeren und/oder Polymeren (A2), sind dann partiell oder vollständig selbstvernetzend, weswegen in diesem Falle auf den Einsatz von Vernetzungsmitteln (B) völlig oder weitgehend verzichtet werden kann.

20

Beispiele geeigneter dispergierender Gruppen (ii) sind Anionen bildende Gruppen, wie Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, oder anionische Gruppen, wie Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, Kationen bildende Gruppen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, oder kationische Gruppen, beispielsweise Ammoniumgruppen, wie primäre sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen und Phosphoniumgruppen, oder Polyalkylenoxidgruppen, wie Polyethylenoxidgruppen, die seitenständig, endständig und/oder kettenständig in die Oligomeren und Polymeren (A) eingebaut werden können (vgl. Römpp Lexikon Lacke und

30

Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Wasserdispersierbare Bindemittel«, Seite 619, und »Wasserlösliche Bindemittel«, Seite 626 und 625).

- 5 Auch die Herstellung der Oligomeren und/oder Polymeren (A), die die vorstehend beschriebenen Gruppen (i) und/oder (ii) enthalten, weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der Verfahren und Vorrichtungen, die aus den vorstehend aufgeführten Patentanmeldungen bekannt sind oder in der nicht vorveröffentlichten
10 deutschen Patentanmeldung DE 199 61 926.3 beschrieben werden.

So können beispielsweise Gruppen (i) durch das Einpolymerisieren N-methylolethergruppenhaltiger olefinisch ungesättigter Monomere oder über polymeranaloge Reaktionen seitenständiger und/oder endständiger
15 Aminogruppen mit Formaldehyd eingeführt werden.

Gruppen (ii) können beispielsweise durch Einpolymerisieren olefinisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylsäure oder Methacrylsäure oder über die polymeranaloge Reaktion von Hydroxylgruppen mit
20 Carbonsäureanhydriden, wie Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid, eingebaut werden.

Geeignete Vernetzungsmittel (B) sind Aminoplastharze.

- 25 Als Aminoplastharze kommen grundsätzlich alle formaldehydhaltigen Harze in Betracht, wie sie auf dem Gebiet der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen üblicherweise als Vernetzungsmittel verwendet werden. Vorzugsweise werden Melaminharze eingesetzt.

Beispiele geeigneter Aminoplastharze werden in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., dem amerikanischen Patent US 4 710 542 A oder den Patentanmeldungen EP 0 245 700 A 1 oder WO 00/37520, Seite 3, Zeilen 1 bis 13, sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Die mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteile (C) enthalten im Molekül im statistischen Mittel mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe, vorzugsweise mindestens zwei, besonders bevorzugt mindestens drei und insbesondere drei reaktive funktionelle Gruppen, die mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält oder enthalten.

20

Außerdem können die Bestandteile (C) mindestens eine der vorstehend beschriebenen allophanat- und/oder carbamatreaktiven funktionellen Gruppen enthalten.

25 Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder – Doppelbindungen. Von diesen werden die Doppelbindungen,

insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen (nachstehend "Doppelbindungen" genannt, bevorzugt angewandt.

- Gut geeignete Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-,
5 Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-,
Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-,
Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-,
Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen
oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-,
10 Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind
(Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, von besonderem
Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt
verwendet.
- 15 Der Grundkörper, an den die Doppelbindungen gebunden sind, ist nicht
kritisch, sondern es können beispielsweise Polymere und/oder Oligomere
verwendet werden, die den vorstehend bei den Bindemitteln (A)
beschriebenen Polymerklassen entstammen. Die Doppelbindungen
können in üblicher und bekannter Weise über polymeranaloge Reaktionen
20 von seitenständigen und/oder endständigen Hydroxylgruppen mit
olefinisch ungesättigten Monoisocyanaten, wie Vinylisocyanat,
Methacryloylisocyanat oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-
methylethenyl)-benzol (TMI® von der Firma CYTEC), von seitenständigen
und/oder endständigen Isocyanatgruppen mit hydroxylgruppenhaltigen
25 olefinisch ungesättigten Monomeren wie Hydroxyethylacrylat oder von
seitenständigen und/oder endständigen Epoxidgruppen mit olefinisch
ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure,
eingebaut werden.

Beispiele geeigneter Bestandteile (C), die bis zu vi r Doppelbindungen, enthalten, werden in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktivverdünner«, Seiten 491 und 492, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 5 1, Spalte 7, Zeilen 1 bis 25, beschrieben.

Beispiele geeigneter Bestandteile (C), die sechs oder mehr Doppelbindungen im Molekül enthalten, sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte 10 Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, acrylierte Aminoplastharze wie Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate. Von diesen sind die Urethan(meth)acrylate (C) vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

15 Die Urethan(meth)acrylate (C) und Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen und Patenten EP 0 204 161 A 1 DE 196 45 761 A 1, WO 98/10028, EP 0 742 239 A 1, EP 0 661 321 B 1, EP 0 608 021 B 1, EP 0 447 998 B 1, oder EP 0 462 287 B 1 bekannt. Die Urethan(meth)acrylate (C) sind handelsübliche Produkte und werden 20 beispielsweise unter der Marke Ebecryl ® 1290 von der Firma UCB, Belgien, oder unter der Marke Rahn ® 99-664 von der Firma Rahn vertrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Bestandteile (C) sind aus der deutschen 25 Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 2, Zeilen 24 bis 36, Spalte 3, Zeile 16, bis Spalte 6, Zeile 33, und Spalte 6, Zeilen 34 bis 68, bekannt. Gut geeignete Beispiele sind Pentaerythrittriacylat, das unter der Marke Sartomer ® 444 D von der Firma Cray Valley, Frankreich, vertrieben wird, sowie Dipentaerythritpentaacrylat, das unter der Marke Sartomer ® 399 30 von derselben Firma vertrieben wird.

Die Rheologiehilfsmittel (D) werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoffderivaten und Kieselensäuren.

- 5 Geeignete Rheologiehilfsmittel (D) werden beispielsweise in den Literaturstellen EP 0 192 304 A 1, DE 23 59 923 A 1, DE 18 05 693 A 1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C 2, WO 97/12945 und "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., WO 00/31194, WO 00/37520, DE 199 24 172 A 1, DE 199 24 171 A 1 oder DE 199 24 170 A 1 bekannt.

10

Bevorzugt werden Rheologiehilfsmittel (D) verwendet, die durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder von Wasser mit mindestens einem Isocyanat, in der Gegenwart mindestens eines Aminoplastharzes und/oder mindestens eines der vorstehend beschriebenen Oligomeren

- 15 und/oder Polymeren (A) herstellbar sind. Vorzugsweise werden zu deren Herstellung die Amine verwendet.

Vorzugsweise werden die Amine aus der Gruppe, bestehend aus acyclischen aliphatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatischen, 20 aliphatisch-cycloaliphatischen und cycloaliphatisch-aromatischen primären und sekundären Monoaminen und Polyaminen, ausgewählt.

- Beispiele geeigneter Monoamine sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 3 bis 10, oder DE 25 199 24 171 A 1, Seite 3, Zeilen 35 bis 42, oder den internationalen Patentanmeldungen WO 00/31194, Seite 11, Zeilen 14 bis 29, und WO 00/37520, Seite 3, Zeile 15, bis Seite 4, Zeile 5, bekannt. Besonders bevorzugt werden Methoxypropylamin, Benzylamin und/oder n-Hexylamin verwendet.

30

Die Polyamine enthalten im statistischen Mittel mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen im Molekül. Beispiele geeigneter Polyamine sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520, Seite 4, Zeilen 6 bis 19, bekannt.

5

Als Isocyanate kommen Monoisocyanate und Polyisocyanate in Betracht. Die Monoisocyanate werden für die Umsetzung mit den Polyaminen und die Polyisocyanate für die Umsetzung mit den Monoaminen eingesetzt. Vorzugsweise werden die Polyisocyanate und die Monoamine für die

10 Herstellung der Rheologiehilfsmittel (D) verwendet.

Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520, Seite 4, Zeile 21, bis Seite 5, Zeile 2, bekannt.

15

Vorzugsweise werden Polyisocyanate verwendet, die im statistischen Mittel mindestens 1,8, bevorzugt mindestens 2 und insbesondere 2 Isocyanatgruppen im Molekül aufweisen. Beispiele geeigneter Polyisocyanate und Diisocyanate werden in den internationalen
20 Patentanmeldungen WO 00/31194, Seite 11, Zeile 30, bis Seite 12, Zeile 26, und WO 00/37520, Seite 5, Zeile 4, bis Seite 6, Zeile 27, oder den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 11 bis 23, DE 199 24 170 A 1, Spalte 3, Zeile 61, bis Spalte 6, Zeile 68, oder DE 199 24 171 A 1, Seite 3, Zeilen 43, bis Seite 5, Zeile 34, im Detail
25 beschrieben. Besonders bevorzugt wird Hexamethyldiisocyanat und seine Oligomeren, insbesondere Trimeren, verwendet.

Als Aminoplastharze kommen grundsätzlich alle formaldehydhaltigen Harze in Betracht, wie sie auf dem Gebiet der Beschichtungsstoffe,

30 Klebstoffe und Dichtungsmassen üblicherweise als Verformungsmittel (B)

verwendet werden. Vorzugsweise werden Melaminharze eingesetzt. Die Menge an Aminoplastharzen, die durch die Rheologiehilfsmittel (D) in die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische eingetragen wird, wird in ihren Gehalt an Vernetzungsmitteln (B) einbezogen.

5

Geeignete Oligomere und Polymere (A) sind die vorstehend beschriebenen. Die Menge an Bestandteilen (A), die durch die Rheologiehilfsmittel (D) in die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische eingetragen wird, wird in ihren Gehalt an Bindemitteln (A) einbezogen.

10

Die Umsetzung der Amine oder von Wasser, insbesondere der Amine, mit den Isocyanaten in der Gegenwart der Aminoplastharze weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520, Seite 6, Seite 29, bis
15 Seite 8, Zeile 14, und Seite 9, Zeile 28, bis Seite 10, Zeile 32, beschrieben.

Die Umsetzung der Amine oder von Wasser, insbesondere der Amine, mit den Isocyanaten in der Gegenwart der Oligomeren und/oder Polymeren
20 (A) weist ebenfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 00/31194, Seite 12, Zeile 23, bis Seite 13, Zeile 19, beschrieben

Für die Herstellung der Harnstoffderivate (D) im Tonnenmaßstab ist das
25 aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 03 283 A 1 bekannte kontinuierliche Verfahren, bei dem ein In-line-Dissolver als Mischaggregat verwendet wird, von Vorteil. Dabei kann das Gewichtsverhältnis von Aminoplastharz und/oder Oligomer und/oder Polymer (A) zu Rheologiehilfsmittel (D) 100 : 1, vorzugsweise 90 : 1, bevorzugt 80 : 1,

besonders bevorzugt 70 : 1, ganz besonders bevorzugt 60 : 1 und insbesondere 50 : 1 betragen.

Aminoplastharze (B), die in dieser Weise hergestellte Rheologiehilfsmittel
5 (D) enthalten, sind üblich und bekannt und werden beispielsweise unter der Marke Setamine ® XL 1268 von der Firma Akzo Nobel vertrieben.

Die als Rheologiehilfsmittel (D) verwendeten Kieselsäuren werden aus der Gruppe, bestehend aus modifizierten pyrogenen, hydrophilen und
10 hydrophoben, transparenten Kieselsäuren, ausgewählt. Besonders bevorzugt werden hydrophobe pyrogene Siliziumdioxide verwendet, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben und die durch die Flammenhydrolyse von Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar sind. Vorzugsweise haben sie eine
15 Primärteilchengröße von 2 bis 20 nm. Sie werden beispielsweise von der Firma Degussa unter der Marke Aerosil ® vertrieben. Besonders bevorzugt werden auch gefällte Wassergläser, wie Nanohektorite, die beispielsweise von der Firma Südchemie unter der Marke Optigel ® oder von der Firma Laporte unter der Marke Laponite ® vertrieben werden,
20 verwendet. Weitere Beispiele geeigneter Kieselsäuren sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 28 bis 32, bekannt. Noch ein weiteres Beispiel für geeignete hydrophile, transparente Kieselsäuren ist Aerosil ® 380 mit einer inneren Oberfläche von 380 m²/g (gemessen nach BET gemäß DIN 66131).

25

Bevorzugt werden Netzmittel (E) i. S. der Definition von Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998 »Netzmittel (Benetzungsmittel)«, Seite 409, verwendet.

Vorzugsweise werden Netzmittel (E) werden aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, fluorhaltigen Verbindungen, Carbonsäurehalbestern, Phosphorsäureestern, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren sowie Polyurethanen, ausgewählt. Vorzugsweise werden Polyurethane
5 verwendet.

Weitere geeignete Netzmittel (E) werden in Johan Bieleman, »Lackadditive«, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »4 Grenzflächenaktive Verbindungen«, Seite 69 bis 100, insbesondere »4.1.4
10 Chemische Zusammensetzung der Netz- und Dispergiermittel«, Seiten 87 bis 92, und »4.1.8 Handelsprodukte«, Seite 100, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1, Seite 2, Zeile 63, bis Seite 3, Zeile 24, beschrieben.

15 Gut geeignete Netzmittel (E) sind beispielsweise die Handelsprodukte

- Texaphor ® 963 der Firma Cognis (niedermolekulares Elektroneutralsalz eine Polycarbonsäure mit Aminderivaten, 50prozentig in höheren Aromaten),
20
- Texaphor ® 3112 der Firma Cognis (hochmolekulares Polyurethan, 50prozentig in Xylol / Butylacetat 2:3),
- Disperbyk ® 110 der Firma Byk Chemie (anionisches Copolymerisat
25 mit sauren Gruppen, Säurezahl: 53 mg KOH/g, 50prozentig in Methoxypropylacetat / Alkylbenzol 1:1),
- Disperbyk ® 161 der Firma Byk Chemie (hochmolekulares Polyurethan, Aminzahl: 11 mg KOH/g, 30prozentig in
30 Methoxypropylacetat / Butylacetat 6:1),

- Disperbyk ® 166 der Firma Byk Chemie (hochmolekulares Polyurethan, Aminzahl: 20 mg KOH/g, 30prozentig in Butylacetat / Methoxypropylacetat 4:1),
- 5
- Efka ® 4163 der Firma Efka (hochmolekulares Polyurethan, Aminzahl: 11 mg KOH/g, 30prozentig in Methoxypropylacetat / Butylacetat 6:1) und
- 10
- Efka ® 4047 der Firma Efka (hochmolekulares Polyurethan, Aminzahl 10 bis 20 mg KOH/g, 35prozentig in Butylacetat/Methoxypropylacetat/sekundär-Butanol).

Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische können noch mindestens
15 ein Pigment (F) enthalten.

Vorzugsweise werden die Pigmente (F) aus der Gruppe bestehend, aus üblichen und bekannten organischen und anorganischen farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und
20 fluoreszierenden Pigmenten und üblichen und bekannten organischen und anorganischen Füllstoffen und Nanopartikeln, die von den Rheologiehilfsmitteln (D) verschieden sind, ausgewählt.

Diese Pigmente (F) werden insbesondere dann verwendet, wenn die
25 erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische als pigmentierte Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Beschichtungsstoffe, wie Füller, Basislacke oder Unidecklacke, verwendet werden sollen.

Ferner können die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische Zusatzstoffe
30 (G) enthalten, die sowohl in den pigmentierten als auch in den nicht

pigmentierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemischen verwendet werden können. Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (G) sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 170 A 1, Spalte 13, Seite 6, bis Spalte 14, Zeile 2, DE 199 24 171 A 1, Seite 8, Zeile 65, bis Seite 9, Zeile 33, oder DE 198 39 453 A 1, Seite 6, Zeile 68, bis Seite 7, Seite 6, bekannt, wobei die Netzmittel (E) und die transparenten Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid hier ausgenommen sind.

Des weiteren können als Zusatzstoffe (G) Verbindungen verwendet werden, die Carbamatgruppen oder carbamatreaktive funktionelle Gruppen sowie reaktive funktionelle Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten, wie sie in den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 61 926.3 oder DE 100 41 634.9 beschrieben werden.

15 Nicht zuletzt können die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische Photoinitiatoren Zusatzstoffe (G) enthalten. Geeignete Photoinitiatoren (G) sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder weitere Beispiele von kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile. Dabei können
5 Mischaggregate, wie Rührkessel, Dissolver, In-line-Dissolver, Rührwerksmühlen, statische Mischer, Zahnkranz-Dispergatoren oder Extruder, verwendet werden. Hierbei wird vorzugsweise unter Ausschluß von aktinischer Strahlung gearbeitet, um eine Schädigung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische, insbesondere durch eine
10 vorzeitige Vernetzung, zu vermeiden.

Die erfindungsgemäßen Gemische können je nach Verwendungszweck in organischen Lösemitteln gelöst und/oder dispergiert (non-aqueous dispersions, NAD) oder als im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie
15 Gemische vorliegen. Die im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Gemische können in flüssiger Formen (100%-System) oder Pulverform vorliegen. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Gemische in Wasser gelöst oder dispergiert vorliegen. Nicht zuletzt können die pulverförmigen erfindungsgemäßen Gemische in der Form sogenannter
20 Pulverslurries in Wasser dispergiert vorliegen. Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Gemische in organischen Lösemitteln gelöst und/oder dispergiert vor.

Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische eignen sich hervorragend
25 als Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen oder zu deren Herstellung. Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe sind hervorragend für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden oder fluoreszierenden Beschichtungen, wie
30 Füllerlackierungen, Basislackierungen oder Unidecklackierungen, oder

von ein- oder mehrschichtigen Klarlackierungen geeignet. Die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klebstoffe sind hervorragend für die Herstellung von Klebschichten, und die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Dichtungsmassen sind hervorragend für die Herstellung von Dichtungen
5 geeignet.

Ganz besondere Vorteile resultieren bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische als Dual-Cure-Klarlacke für die Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Klarlackierungen.
10 Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klarlacke zur Herstellung von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen nach dem naß-in-naß Verfahren verwendet, bei dem ein Basislack, insbesondere ein Wasserbasislack, auf die Oberfläche eines Substrats appliziert wird, wonach man die resultierende Basislackschicht, ohne sie
15 auszuhärten, trocknet und mit einer Klarlackschicht überschichtet. Anschließend werden die beiden Schichten gemeinsam gehärtet.

Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen keine
20 Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen Spritzapplikationsmethoden angewandt, es sei denn, es handelt sich um Pulverlacke, die
25 vorzugsweise mit Hilfe der Wirbelschichtverfahren, wie sie beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke, für industrielle Anwendungen«, Januar 2000, oder »Coatings Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, oder Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188,

»Elektrostatisches Pulversprühen«, »Elektrostatisches Sprühen« und »Elektrostatisches Wirbelbadverfahren«, bekannt sind, appliziert werden.

Auch hier empfiehlt es sich unter Ausschluß von aktinischer Strahlung zu
5 arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen zu vermeiden.

Als Substrate kommen all die in Betracht, deren Oberfläche durch die
10 Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung bei der Härtung der hierauf befindlichen Schichten nicht geschädigt wird. Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten
15 oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

Demnach sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen für das Beschichten, Verkleben und Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien oder Teilen hiervon, von Kraftfahrzeugen im
20 Innen- und Außenbereich, von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, von Möbeln, Fenstern und Türen sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Beschichten, Verkleben und Abdichten von Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, wie Radkappen oder Felgen, von Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen, wie
25 Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen, und von weißer Ware, wie Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, hervorragend geeignet,

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken
30 hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische als auch

kathodische Elektrotauchlacke, insbesondere aber kathodische Elektrotauchlacke, in Betracht. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Auch die Härtung der applizierten erfindungsgemäßen Dual-Cure-Gemische weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten thermischen Methoden, wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Für die Härtung mit aktinischer Strahlung kommen Strahlenquellen wie Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen in Betracht. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen farb- und/oder effektgebenden Lackierungen und Klarlackierungen sind einfach herzustellen und weisen hervorragende optische Eigenschaften und eine sehr hohe Licht-, Chemikalien-, Wasser-, Schwitzwasser- und Witterungsbeständigkeit auf. Insbesondere sind sie frei von Trübungen und Inhomogenitäten. Sie weisen einen sehr gutes Reflow-Verhalten und eine hervorragende Zwischenschichthaftung zwischen Basislackierung und Klarlackierung und eine gute bis sehr gute Haftung zu üblichen und bekannten Autoreparaturlackierungen auf.

30

Die erfindungsgemäßen Klebschichten verbinden die unterschiedlichsten Substrate auf Dauer haftfest miteinander und haben eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen.

5

Desgleichen dichten die erfindungsgemäßen Dichtungen die Substrate auf Dauer ab, wobei sie eine hohe chemische und mechanische Stabilität auch bei extremen Temperaturen und/oder Temperaturschwankungen sogar i. V. m. der Einwirkung aggressiver Chemikalien aufweisen.

10

Vor allem aber weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen eine hohe Härte und Kratzfestigkeit auf, weswegen sie mit besonderem Vorteil auf dem Gebiet der Kraftfahrzeuglackierungen verwendet werden können.

- 15 Ein weiterer Vorteil der neuen Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen ist, daß sie auch in den Schattenzonen komplex geformter dreidimensionaler Substrate, wie Karosserien, Radiatoren oder elektrische Wickelgüter, auch ohne optimale, insbesondere vollständige, Ausleuchtung der Schattenzonen mit aktinischer Strahlung
- 20 Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen liefern, deren anwendungstechnisches Eigenschaftsprofil an das der Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen außerhalb der Schattenzonen zumindest heranreicht. Dadurch werden die in den Schattenzonen befindlichen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auch nicht mehr leicht
- 25 durch mechanische und/oder chemische Einwirkung geschädigt, wie sie beispielsweise beim Einbau weiterer Bestandteile von Kraftfahrzeugen in die beschichteten Karosserien eintreten kann.

- Demzufolge weisen die auf den vorstehend aufgeführten technologischen
- 30 Gebieten üblicherweise angewandten grundierten oder ungrundierten

Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer erfindungsgemäßen Klebschicht verklebt und/oder mit mindestens einer erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich besonders attraktiv macht.

Beispiele

10 Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Hydroxylgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymerisats

15 In einem 4 Liter-Reaktor, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern als Zuläufe für die Monormischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurde 731 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen und auf 140
20 °C aufgeheizt. Hiernach wurden eine Monormischung aus 183 Gewichtsteilen n- Butylmethacrylat, 458 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat, 214 Gewichtsteilen Styrol, 183 Gewichtsteilen Hydroxyethylacrylat, 458 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 31 Gewichtsteilen Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine
25 Initiatorlösung von 153 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat in 92 Gewichtsteilen des vorstehend beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monormischung und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Zudosierung des Initiators
30 wurde die Reaktionsmischung weitere zwei Stunden unter Rühren auf 140

°C erhitzt und danach abgekühlt. Die resultierende Harzlösung wies einen Feststoffgehalt von 65% auf (Umluftofen; eine Stunde; 130 °C).

Herstellbeispiel 2

5

Die Herstellung eines Chlorformiatgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymerisats

700 Gewichtsteile der Harzlösung gemäß Herstellbeispiel 1 wurden mit
10 700 Gewichtsteilen Xylol verdünnt, um sie besser rührfähig zu machen. Die resultierende Mischung wurde in einem geeigneten Reaktor vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren bei Raumtemperatur während einer Stunde 400 Gewichtsteile Phosgen zur Harzlösung zudosiert. Nach 30minütiger Nachreaktionszeit wurde der Grad der Umsetzung IR-
15 spektroskopisch ermittelt. Hierbei waren keine Hydroxylgruppen mehr nachweisbar. Das überschüssige Phosgen wurde unter Vakuum abgetrennt. Anhand der Chlorwertbestimmung wurde ein Umsatz >90% festgestellt.

20 Herstellbeispiel 3

Die Herstellung des Carbamatgruppen enthaltenden Methacrylatcopolymerisats (A)

25 1450 Gewichtsteile der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harzlösung gemäß Herstellbeispiel 2 wurden in einem geeigneten Reaktor vorgelegt. Anschließend wurden bei Raumtemperatur 61 Gewichtsteile Ammoniak in die Harzlösung eingeleitet, wobei Ammoniumchlorid ausfiel.

Die resultierende Harzlösung wurde nacheinander mit 500 Gewichtsteilen Wasser, 400 Gewichtsteilen Ethanol und 500 Gewichtsteilen Pentylacetat versetzt, um das ausgefallenen Ammoniumchlorid zu lösen und eine Phasentrennung hervorzurufen. Die resultierende Mischung wurde
5 während einer Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann zur Phasentrennung stehen gelassen. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wäßrige Phase abgetrennt, und die organische Phase wurde mit Natriumchlorid getrocknet.

- 10 Die NMR-Analyse ergab, daß die Chlorformiatgruppen zu mehr als 80% zu Carbamatgruppen umgesetzt waren. Die resultierende Lösung des erfindungsgemäßen Polyacrylatharzes wies einen Festkörpergehalt von 68,6 Gew.-% (Umluftofen; eine Stunde; 130 °C), eine Viskosität von 8,4 dPas (Original) und eine Viskosität von 5,6 dPas in 65 %iger Anlösung in
15 Solventnaphtha auf.

Beispiel 1

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Klarlacks

20

Der erfindungsgemäße Klarlack wurde durch Vermischen und Homogenisieren der folgenden Bestandteile hergestellt:

- 25 - 222 Gewichtsteile der Methacrylatcopolymerisatlösung (A) des Herstellbeispiels 3,
- 42,2 Gewichtsteile Setamine ® XL 1268 [harnstoffmodifiziertes Melaminharz (Resimene ® 755 der Firma Monsanto, 80prozentig in Isobutanol) der Firma Akzo Nobel; Gehalt an Rheologiehilfsmittel
30 (B): 2,4 Gew.-%],

- 30 Gewichtsteile Pentaerythrittriacylat (Sartomer ® 444D),
- 5 - 5,2 Gewichtsteile Tinuvin ® 400 (handelsüblicher UV- Absorber der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.),
- 2,6 Gewichtsteile Tinuvin ® 123 (handelsüblicher reversibler Radikalfänger, sterisch gehindertes Amin (HALS) der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.),
- 10 - 6,8 Gewichtsteile Nacure ® 5528 (handelsüblicher Katalysator (mit Aminen blockiertes Sulfonsäurederivat) der Firma King),
- 6,0 Gewichtsteile einer fünfprozentigen Lösung eines
15 handelsüblichen Verlaufmittels auf der Basis Polydimethylsiloxan in Xylol,
- 0,8 Gewichtsteile Byk ® 306 (handelsübliches Additiv der Firma Byk Chemie),
- 20 - 4,0 Gewichtsteile Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals, Inc.),
- 1,0 Gewichtsteile Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der
25 Firma BASF Aktiengesellschaft),
- 31 Gewichtsteile Ethylhexanol,
- 15 Gewichtsteile n-Butanol,
- 30

- 3 Gewichtsteile Pine Öl, 85prozentig, und
 - 20 Gewichtsteile Butyldiglykol.
- 5 Der Dual-Cure-Klarlack wurde mit dem Gemisch der genannten Lösemittel auf eine Viskosität von 30 Sekunden im DIN 4-Auslaufbecher eingestellt. Dieser wies hiernach einen Festkörpergehalt von 55,3 Gew.-% (eine Stunde Umluftofen/130 °C) auf.

10 Beispiel 2

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen farbgebenden Mehrschichtlackierung

- 15 Zur Herstellung der Mehrschichtlackierung wurden Prüftafeln aus Stahl, die mit einer Elektrotacklackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet waren, mit einem Wasserfüller beschichtet. Die resultierende Wasserfüllerschicht wurde während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt, so daß eine Füllerlackierung einer Trockenschichtdicke von
- 20 35 bis 40 µm resultierte. Die Füllerlackierung wurde anschließend mit einem schwarzen Wasserbasislack der Firma BASF Coatings AG in einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm beschichtet. Die resultierenden Wasserbasislackschichten wurden während 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Hiernach wurde der Dual-Cure-Klarlack des Beispiels 1 in einer
- 25 Schichtdicke von 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Anschließend wurden die Klarlackschichten während 5 Minuten bei Raumtemperatur und 5 Minuten bei 100 °C abgelüftet, mit UV- Strahlung bestrahlt (Dosis: 3.000 mJ/cm²) und anschließend gemeinsam mit den Wasserbasislackschichten bei 140

°C Objekttemperatur während 20 Minuten in einem Umluftofen eingebrannt.

- Für die Prüfung der Benetzung wurden in der vorstehend beschriebenen
- 5 Weise dünnere Klarlackschichten appliziert und eingebrannt. Die Prüfung ergab, daß eine sehr gute Benetzung bereits bei Schichtdicke unterhalb 20 µm vorhanden war.

- Für die Prüfung des Verlaufs wurde der Klarlack elektrostatisch vertikal
- 10 und horizontal auf die Prüftafeln appliziert. Verwendet wurde eine Eco-Bell-Glocke mit Direktaufladung. Der Verlauf wurde visuell als besonders gut beurteilt (sehr glatte Oberfläche). Die dem Fachmann geläufige Messung der Wave-Scan-Werte untermauert dies:

- 15 - Long-Wave/Short-Wave bei 40 µm, horizontale Applikation: 8,3/4
- Long-Wave/Short-Wave bei 40 µm, vertikale Applikation: 12,1/5,2

(Meßgerät: Firma Byk/Gardner – Wave scan plus).

20

- Für die Prüfung der Läuferneigung wurden übliche und bekannte Lochbleche mit diagonaler Lochreihe anstelle der Prüftafeln verwendet. Der Klarlack wurde elektrostatisch in einer Schichtdicke von < 20 µm bis 65 µm appliziert. Verwendet wurde eine Eco-Bell-Glocke mit
- 25 Direktaufladung. Basislackierung und Klarlackierung wurden in senkrechter Stellung eingebrannt. Erst bei Schichtdicken der Klarlackierungen > 50 µm gab es erste Anzeichen von Läufern; erst bei 52 µm erreichten die Läufer einer Länge von 1 cm.

Die resultierende Mehrschichtlackierung war sehr brillant und wies einen Glanz (20 °) nach DIN 67530 von 90 auf.

Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Sandtests (vgl. die deutsche
5 Patentanmeldung DE 138 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 1 bis 63) anhand der
vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Es wurden nach
Beschädigung lediglich ein Glanzverlust um 11,5 Einheiten (20 °) auf 79,5
festgestellt, was die hohe Kratzfestigkeit untermauerte. Nach zwei
Stunden bei 40 °C stieg der Glanz auf 80,2 und nach zwei Stunden bei 60
10 °C auf 81,6, was das sehr gute Reflow-Verhalten belegte.

Außerdem wurde die Kratzfestigkeit mit Hilfe des Bürstentests (vgl. die
deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 17 bis 63)
anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Es wurden
15 nach Beschädigung lediglich ein Glanzverlust um 4,8 Einheiten (20 °) auf
85,2 festgestellt, was die hohe Kratzfestigkeit untermauerte. Nach zwei
Stunden bei 40 °C stieg der Glanz auf 85,9 und nach zwei Stunden bei 60
°C auf 86,5, was das sehr gute Reflow-Verhalten untermauerte.

20 Die Chemikalienbeständigkeit wurde nach BART bestimmt.

Der BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) diente der Ermittlung der
Beständigkeit von Lackoberflächen gegen Säuren, Laugen und
Wassertropfen. Dabei wurde die Beschichtung auf einem Gradientenofen
25 nach der Einbrennung weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30
min 40°C, 50°C, 60°C und 70°C). Zuvor wurden die Testsubstanzen
(Schwefelsäure 1%-ig, 10%-ig, 36%-ig; schweflige Säure 5%-ig,
Salzsäure 10%-ig, Natronlauge 5%-ig, VE (= vollentsalztes) Wasser
(1,2,3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im
30 Anschluß an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter

fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt

	Benotung	Aussehen
5	0	kein Defekt
	1	leichte Markierung
	2	Markierung/Vermattung/keine Erweichung
	3	Markierung/Vermattung7Farbtonveränderung/Erweichung
10	4	Risse/beginnende Durchätzung
	5	Klarlack entfernt

Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet und das Ergebnis für jede Beschichtung in geeigneter Form (z.B. Notensummen für eine
15 Temperatur) festgehalten.

Die Ergebnisse des Tests finden sich in der Tabelle.

Der BART untermauert die außerordentliche Säurebeständigkeit der
20 erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung bzw. des erfindungsgemäßen Klarlacks.

**Tabelle: Die Säurebeständigkeit der erfindungsgemäßen
Mehrschichtlackierung nach BART**

	Testsubstanz	40 °C	50 °C	60 °C	
		70 °C			
	Schwefelsäure 1%ig	0	0	0	1
10	Schwefelsäure 10%ig	0	0	0	2
	Schwefelsäure 36%ig	0	0	0,5	3
	Salzsäure 10%ig	0	0	0	0
15	Schweflige Säure 5%ig	0	0	0	1
	Natronlauge 5 %ig	0	0	0	0
20	VE-Wasser 1	0	0	0	0
	VE-Wasser 2	0	0	0	0
	VE-Wasser 3	0	0	0	0
25	VE-Wasser 4	0	0	0	0
Summe		0	0	0,5	7

30

Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltend, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Gemische

Patentansprüche

5

1. Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltende, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare (Dual-Cure) Gemische, enthaltend

- 10 (A) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

- 15 (A1) Allophanatgruppen, Carbamatgruppen und Carbamat- und Allophanatgruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren, sowie

- 20 (A2) Allophanatgruppen, Carbamatgruppen und Carbamat- und Allophanatgruppen und zusätzlich allophanat- und/oder carbamatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren,

- 25 die im wesentlichen oder völlig frei sind von reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und

- (C) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens eine reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens

einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält;

mit der Maßgabe, daß die Dual-Cure-Gemische noch

5

(B) mindestens einen Bestandteil, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus allophanat- und/oder carbamatreaktive funktionelle Gruppen enthaltenden niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren,

10

enthalten, wenn ausschließlich die Bestandteile (A1) verwendet werden.

2. Dual-Cure-Gemische nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die allophanat- und/oder carbamatreaktiven funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus N-Methylolgruppen und N-Methylolethergruppen, ausgewählt werden.

15

3. Dual-Cure-Gemische nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder - Doppelbindungen, ausgewählt werden.

20

25

4. Dual-Cure-Gemische nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen als (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-,

30

Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vorliegen.

5. Dual-Cure-Gemische nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen in (Meth)Acrylatgruppen vorliegen.
- 10 6. Dual-Cure-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oligomeren und Polymeren (A) aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen und verzweigten und kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder
15 Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen, ausgewählt werden.
7. Dual-Cure-Gemische nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate (A) aus der Gruppe, bestehend aus
20 (Meth)Acrylatcopolymerisaten und Polyvinylestern und die Polyadditionsharze und Polykondensationsharze aus der Gruppe, bestehend aus Polyestern, Alkyden, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Epoxidharz-Amin-Addukten, Polyharnstoffen, Polyamiden und Polyimiden, ausgewählt werden.
- 25 8. Dual-Cure-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (B) aus der Gruppe der Aminoplastharze ausgewählt werden.

9. Dual-Cure-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (C) aus der Gruppe, bestehend aus mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern und (meth)acrylfunktionellen (Meth)Acrylcopolymeren, Polyetheracrylaten, Polyesteracrylaten, ungesättigten Polyestern, Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten, Aminoacrylaten, Melaminacrylaten, Silikonacrylaten und die entsprechenden Methacrylaten, ausgewählt werden.
10. Dual-Cure-Gemische nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (C) Pentaerythrittriacylat und Dipentaerythritpentaacrylat sind.
11. Dual-Cure-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Rheologiehilfsmittel (D), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kieselsäuren und Harnstoffderivaten, herstellbar, indem man mindestens ein Amin und/oder Wasser mit mindestens einem Isocyanat in der Gegenwart mindestens eines Oligomeren und/oder Polymeren (A) und/oder mindestens eines Aminoplastharzes (B) umsetzt, enthalten.
12. Dual-Cure-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Netzmittel (E) enthalten.
13. Dual-Cure-Gemische nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Netzmittel (E), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Siloxanen, fluorhaltigen Verbindungen, Carbonsäurehalbestern, Phosphorsäureestern, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren sowie Polyurethanen, enthalten.

14. Dual-Cure-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Pigment (F), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus üblichen und bekannten organischen und anorganischen, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten und üblichen und bekannten organischen und anorganischen Füllstoffen und Nanopartikeln, die von den Rheologiehilfsmitteln (D) verschieden sind, enthalten.
15. Dual-Cure-Gemische nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Photoinitiator (G) enthalten.
16. Verfahren zur Herstellung der Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Dual-Cure-Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 durch Vermischen ihrer Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß das Rheologiehilfsmittel (D) durch Umsetzung mindestens eines Amins und/oder Wasser mit mindestens einem Isocyanat in der Gegenwart mindestens eines Oligomeren und/oder Polymeren (A) und/oder mindestens eines Aminoplastharzes (B) hergestellt wird.
17. Verwendung der Carbamat- und/oder Allophanatgruppen enthaltenden, thermisch härtbaren Dual-Cure-Gemische gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe oder -Dichtungsmassen.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Dual-Cure-Beschichtungsstoffe als Dual-Cure-Klarlacke verwendet werden.
- 5 19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen dem Beschichten, Verkleben und Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teile hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, 10 Möbeln, Fenstern und Türen sowie im Rahmen der industriellen Lackierung dem Beschichten, Verkleben und Abdichten von Kleinteile, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und von weißer Ware dienen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/06703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D201/02 C08G18/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01 46285 A (BASF COATINGS) 28 June 2001 (2001-06-28) cited in the application page 9, line 4 -page 28, line 13; claims 1-9	1
A	WO 01 23484 A (BASF) 5 April 2001 (2001-04-05) page 6, line 7 -page 19, line 20; claims 1-34	1
A	EP 0 889 103 A (BASF) 7 January 1999 (1999-01-07) page 2, line 38 -page 6, line 39; claims 1-11	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 October 2002

Date of mailing of the international search report

09/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/06703

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0146285	A	28-06-2001	DE	19961926 A1	05-07-2001
			AU	1860801 A	03-07-2001
			BR	0015543 A	23-07-2002
			WO	0146285 A1	28-06-2001
			EP	1242494 A1	25-09-2002
<hr/>					
WO 0123484	A	05-04-2001	AU	7840900 A	30-04-2001
			BR	0013169 A	28-05-2002
			EP	1216280 A2	26-06-2002
			WO	0123484 A2	05-04-2001
<hr/>					
EP 889103	A	07-01-1999	US	5888655 A	30-03-1999
			US	5866259 A	02-02-1999
			AU	713782 B2	09-12-1999
			AU	7395398 A	14-01-1999
			BR	9802388 A	08-09-1999
			CA	2239893 A1	30-12-1998
			CN	1228458 A	15-09-1999
			EP	0889103 A2	07-01-1999
			JP	11070620 A	16-03-1999
<hr/>					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06703

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D201/02 C08G18/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 01 46285 A (BASF COATINGS) 28. Juni 2001 (2001-06-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 4 -Seite 28, Zeile 13; Ansprüche 1-9	1
A	WO 01 23484 A (BASF) 5. April 2001 (2001-04-05) Seite 6, Zeile 7 -Seite 19, Zeile 20; Ansprüche 1-34	1
A	EP 0 889 103 A (BASF) 7. Januar 1999 (1999-01-07) Seite 2, Zeile 38 -Seite 6, Zeile 39; Ansprüche 1-11	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Oktober 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/06703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0146285 A	28-06-2001	DE 19961926 A1	05-07-2001
		AU 1860801 A	03-07-2001
		BR 0015543 A	23-07-2002
		WO 0146285 A1	28-06-2001
		EP 1242494 A1	25-09-2002
WO 0123484 A	05-04-2001	AU 7840900 A	30-04-2001
		BR 0013169 A	28-05-2002
		EP 1216280 A2	26-06-2002
		WO 0123484 A2	05-04-2001
EP 889103 A	07-01-1999	US 5888655 A	30-03-1999
		US 5866259 A	02-02-1999
		AU 713782 B2	09-12-1999
		AU 7395398 A	14-01-1999
		BR 9802388 A	08-09-1999
		CA 2239893 A1	30-12-1998
		CN 1228458 A	15-09-1999
		EP 0889103 A2	07-01-1999
		JP 11070620 A	16-03-1999